

⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 32 13413 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 32 13 413 A
㉑ Anmeldetag: 10. 4. 82
㉒ Offenlegungstag: 13. 10. 83

⑮ Int. Cl. 3:
B01 J 35/04
C 07 D 303/04
C 07 D 307/89
C 07 D 307/80

DE 32 13413 A1

⑮ Unionspriorität: ㉓ ㉔ ㉕
07.04.82 CH 2157-82

㉖ Anmelder:
Schweizerische Aluminium AG, 3965 Chippis, CH

㉗ Vertreter:
Hlebech, G., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 7700 Singen

㉘ Erfinder:
Newson, Eamond J., Dr., 8200 Schaffhausen, CH

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑭ **Katalysatorträger**

Es wird ein Katalysatorträger für Festbettreaktoren, insbesondere für Rohrbündelreaktoren, vorgeschlagen, der vorzugsweise bei exothermen Oxidationsreaktionen, vornehmlich zur Herstellung von Acetylenoxid, Phthalensäure- und Maleinsäureanhydrid, Verwendung findet. Der Katalysatorträger (10) ist ein Monolith aus an sich üblichen Katalysatorträgerwerkstoffen, dessen Länge (H) ein Mehrfaches seines Durchmessers (D) beträgt und der mit einer Vielzahl von Löchern (11) etwa parallel zur Längsachse versehen ist. (32 13 413)

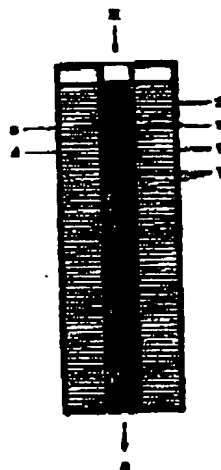


Fig. 1

DE 32 13413 A1

08/18/00 10:03 REEDFAX → 607 974 3848

10.04.00

3213413

- 4 -

Patentansprüche

1. Katalysatorträger für Festbettreaktoren, insbesondere Rohrbündelreaktoren, aus an sich bekannten, porösen oder nicht porösen Katalysatorträgerwerkstoffen,

dadurch gekennzeichnet,

dass dieser monolithisch ausgebildet ist, seine Länge (H) ein Mehrfaches seines Durchmessers (D) beträgt und mit einer Vielzahl von Löchern (11) etwa parallel zur Längsachse versehen ist.

2. Katalysatorträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass dieser eine Querschnittsform aufweist, die eine lückenlos aneinander stossende Anordnung mehrerer etwa achsparalleler Katalysatorträger ermöglicht.
3. Katalysatorträger nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass bei Verwendung eines Rohrbündelreaktors die Querschnittsform des Katalysatorträgers etwa der der Rohre (1) entspricht.
4. Katalysatorträger nach mindestens einem der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Durchmesser/Längen-Verhältnis (D/H) etwa 1 : 10 beträgt.

08/18/00 10:03 REEDFAX → 607 974 3848

NO.058 1004/013

RECEIVED

3213413

5. Verwendung der Katalysatorträger für selektive Oxidationsreaktionen, insbesondere zur Herstellung von Aethylenoxid, Phthalsäure- und Maleinsäureanhydrid.

10.04.00
3

3213413

- 2 -

Katalysatorträger

Die Erfindung betrifft einen Katalysatorträger, insbesondere einen Katalysatorträger, der bei selektiven Oxidationen in Festbettreaktoren, vorzugsweise in Rohrbündelreaktoren, z.B. zur Herstellung von Äthylenoxid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid, Verwendung findet.

Selektive Oxidationsreaktionen, z.B. die Umsetzung von o-Xylol und Luft zu Phthalsäureanhydrid, werden in Reaktoren mit Festbettkatalysatoren durchgeführt, wobei die Reaktanten gasförmig vorliegen. Die eigentliche Reaktion ist eine Gas-fest-Reaktion. Die gasförmigen Reaktanten passieren den Katalysator, die feste Phase, gewöhnlich bei höheren Temperaturen und Drucken und reagieren an der Phasengrenze. Die Produkte verlassen mit dem nicht reagierten Anteil des Gasstroms den Reaktor und werden anschliessend von diesem getrennt.

Die Reaktion läuft gewöhnlich so schnell ab, dass nur eine sehr geringe Oberflächenschicht der auf die Katalysatorträger aufgebrachten Katalysatorsubstanz, etwa 100 - 200 µ, aktiv an der Reaktion beteiligt ist.

Die Reaktionen sind üblicherweise exotherm. Deswegen ist es nötig, die Reaktoren zu kühlen, was üblicherweise mit Hilfe einer Salzschnmelze geschieht. Konventionell besteht ein Reaktor aus Röhren, in denen sich der Katalysator befindet.

3213413

- 4 -

Als Katalysatorträger werden Partikel von vielfältiger Gestalt, z.B. Kugeln, Ringe, Zylinder, verwendet. Derartige Katalysatorträger sind z.B. in GB-PS 1 547 338, OS-PS 4 036 783, EP-Anm.-17 865 beschrieben. Die Röhren werden mit dem Katalysatorträger, nachdem dieser oberflächlich mit der Katalysatorsubstanz versehen wurde, durch gewöhnliches Hineinschütten gefüllt, wobei der Katalyt - Katalysatorträger mit Katalysatorsubstanz - sich in lockerer Packung in den Röhren befindet.

10

Bei Oxidationsreaktionen, beispielsweise der oben beschriebenen Art, müssen grosse Gasmengen - Kohlenwasserstoffe und ein grosser Ueberschuss an Luft - durch den Reaktor geleitet werden, wodurch ein starker Druckabfall zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang entsteht. Es sind daher Pumpen notwendig, die die gewünschten Gasmengen durch den Reaktor treiben. Der dafür notwendige Aufwand ist erheblich und es ist seit langem der Wunsch, durch verfahrenstechnische Mittel diesen so gering wie möglich zu halten.

20

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher, einen Katalysatorträger für Festbettreaktoren, insbesondere Rohrbündelreaktoren, bereit zu stellen, der 1. leicht handhabbar ist und 2. zwischen Eingang und Ausgang des Reaktors einen geringen Druckabfall erzeugt.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass anstelle von Katalysatorträgerpartikeln monolithische Katalysatorträger verwendet werden, wobei die Länge H des einzel-

10-04-02

3213413

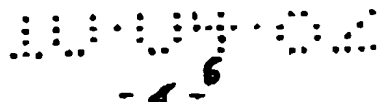
5
- 2 -

nen Katalysatorträgers ein Mehrfaches des Durchmessers D beträgt und mit einer Vielzahl Löchern etwa parallel zur Längsachse versehen ist. Die monolithischen Katalysatorträger haben eine Länge von einigen cm bis etwa 20 cm oder in
5 besonderen Fällen gar darüber und vorzugsweise eine der Röhren des Reaktors entsprechende Querschnittsform. In der einfachsten Ausführungsform ist der Querschnitt kreisförmig und der Durchmesser des Katalysatorträgermonoliths geringfügig kleiner als der innere Rohrdurchmesser des Reaktors.
10 Vorzugsweise ist das Durchmesser-/Längenverhältnis D/L etwa 1 : 10. Die Löcher dienen zur Bereitstellung der notwendigen grossen Oberfläche für katalytische Reaktionen. Die Zahl der Löcher und damit die Oberflächengrösse muss selbstverständlich der betreffenden Reaktion angepasst
15 werden.

Zur Herstellung der erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträger finden grundsätzlich alle Materialien Anwendung, die bisher auch für die herkömmlichen Katalysatorträ-
20 gerpartikel verwendet wurden, z.B. Metalle wie Aluminium und Eisen oder keramische Rohstoffe wie Tonerde, Porzellan oder Silikate (Magnesium-, Aluminium-, Zirkonsilikat). Diese Stoffe werden üblicherweise in nichtporösem Zustand verwendet. Im Rahmen der Erfindung soll aber auch liegen, dass
25 diese Stoffe so verarbeitet werden, dass sie im Endzustand poröse Oberflächen oder gar durchgehende Poren bilden, welche zusätzlich die Gesamtoberfläche des Katalysatorträgers vergrössern.

08/18/00 10:04 REEDFAX -> 607 974 3848

NO.055 P000/013



3213413

Das Füllen der Rohre des Reaktors geschieht in der einfachsten Weise dadurch, dass die oberflächlich mit aktiver Katalysatorsubstanz versehenen monolithischen Katalysatorträger einzeln nacheinander in die Rohre geschoben werden.

5

Es können auch mehrere erfindungsgemässe Katalysatorträger in achsparalleler Lage nebeneinander in einem Reaktorrohr liegen. In einem solchen Fall empfiehlt sich, die Querschnittsform des erfindungsgemässen Katalysatorträgers so zu wählen, dass eine lückenlos aneinander stossende Anordnung der Katalysatorträger ermöglicht wird. Beispielsweise wären Querschnitte in Form von Quadraten, Sechsecken oder gleichseitigen Dreiecken, gegebenenfalls in Kombination, geeignet. Der Rohrquerschnitt sollte entsprechend angepasst sein.

Aufgrund der vorbestimmten Anordnung der Katalysatorträger und damit auch der vorbestimmten Anordnung des freien Volumens im Reaktor lässt sich der Druckabfall zwischen Reaktoreingang und Reaktorausgang exakt vorherbestimmen und durch Wahl der Lochdurchmesser und/oder Anzahl Löcher in jedem einzelnen monolithischen Katalysatorträger den gewünschten Bedingungen anpassen, d.h. so gering als möglich halten. Durch Verwendung erfindungsgemässer monolithischer Katalysatorträger unterschiedlicher Oberfläche in bestimmten Reaktorabschnitten lässt sich zudem die Reaktion gezielt führen. So ist es z.B. möglich, den Hot-spot zu unterdrücken.

08/18/00 10:04 REEDFAX → 607 974 3848

NO.058 P009/015

10.04.00

- 8 -

3213413

Die Vorteile, die die Verwendung der erfindungsgemässen Katalysatorträger bieten, sind im wesentlichen die höhere Selektivität bei der Reaktion und die energieeffizientere Prozessführung, was zu höherer Ausbeute des gewünschten Produktes führt.

Anwendung Finden die erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträger insbesondere bei selektiven Oxidationsreaktionen zur Herstellung von Äthylenoxid, Phthalsäureanhydrid und Maleinsäureanhydrid.

Weitere Vorteile, Merkmale und Einzelheiten der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsbeispiele sowie anhand der Zeichnung; diese zeigt in

Fig. 1: Den schematisierten Längsschnitt durch ein Reaktorrohr mit angrenzender Salzschnmelzkühlung;

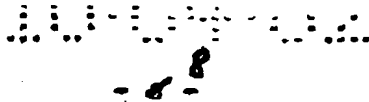
20 Fig. 2: schematisch im Aufriss, teilweise geschnitten, einen monolithischen Katalysatorträger;

Fig. 3: den Katalysatorträger von Fig. 2 im Grundriss;

25 Fig. 4 und 5:

Ergebnisse von Vergleichsversuchen unter Verwendung des erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgers und der herkömmlichen Katalysatorträgerpartikel bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol.

30



3213413

Fig. 1 zeigt einen Ausschnitt aus einem Reaktor mit einem Rohr 1 und Rohrwandungen 2,3 der angrenzenden, nicht eingezeichneten Rohre. In dem Rohr 1 befinden sich übereinanderliegend und längsgerichtet die erfindungsgemässen, mit Katalysatorsubstanz versehenen Katalysatorträger 10, welche mit einer Vielzahl Längslöchern 11 versehen sind. Umgeben ist das Rohr von einer Salzschnmelze 4 zur Kühlung. Die Reaktanten treten am Eingang B ein, das Produkt verlässt das Reaktorrohr 1 beim Ausgang A.

10

Die Fig. 4 und 5 geben in grafischer Darstellung die Umsetzung von o-Xylol und Luft zu Phthalsäureanhydrid in Abhängigkeit von der Temperatur wieder, wobei jeweils die Kurven I die Ausbeuten unter Verwendung eines konventionellen Katalysatorträgers - Kugeln mit einem Durchmesser von 6 mm - und die Kurven II die Ausbeuten bei analoger Versuchsführung unter Verwendung des erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgers - Querschnitt kreisförmig, Durchmesser 21 mm, Länge 20 cm, 92 Löcher pro cm^2 - zeigen.

20

Es wurde für alle Versuche angestrebt, gleichgrosse katalytisch aktive Oberflächen einzusetzen. Da dieses nicht vollends möglich war und es andererseits bekannt ist, dass für die betreffende Reaktion Vanadium das katalytisch wesentlich wirksame Element darstellt, wurde der Anteil an Vanadium bei den Versuchen unter Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger gegenüber den mit den erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgern mehr als verdoppelt. So

10.04.00

3213413

- 7 -

enthielt der herkömmliche kugelförmige Katalysatorträger eine aktive Katalysatorsubstanz mit 1,62 % V neben 1,88 % Ti und 0,25 % K und der erfindungsgemässe monolithische Katalysatorträger nur 0,73 % V neben 2,80 % Ti und 0,10 % K.

5

Alle Versuche wurden mit Hilfe eines 1 Meter langen Laborreaktors mit einem Bohr von 22 mm innerem Durchmesser durchgeführt. Eine Salzschnmelze diente zur Kühlung. Die Versuche, die zu den Ergebnissen gemäss Fig. 4 führten, wurden mit 2,8 g/Std. o-Xylol und die Versuche, deren Ergebnisse in Fig. 5 dargelegt sind, mit 4,4 g/Std. o-Xylol durchgeführt.

Wie aus den Figuren 4 und 5 hervorgeht, sind die Ausbeuten Y bei den Versuchen, bei denen der erfindungsgemässe Katalysatorträger zum Einsatz kam - Kurven II -, in allen Temperaturbereichen grösser als bei den entsprechenden Vergleichsversuchen, in denen die herkömmlichen Katalysatorträger verwendet wurden. Der Druckabfall zwischen Ein- und Ausgang 8, A des Reaktorrohrs 1 betrug bei Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger 1 bar (Fig. 4) bzw. 1,5 bar (Fig. 5). Bei Verwendung der erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträger waren es nur noch 0,25 bzw. 0,37 bar. Der Druckabfall verminderte sich somit bei Verwendung des erfindungsgemässen monolithischen Katalysatorträgers auf etwa 1/4 des Druckabfalls, der sich bei Verwendung der kugelförmigen Katalysatorträger aufbaute.

10

Leerseite

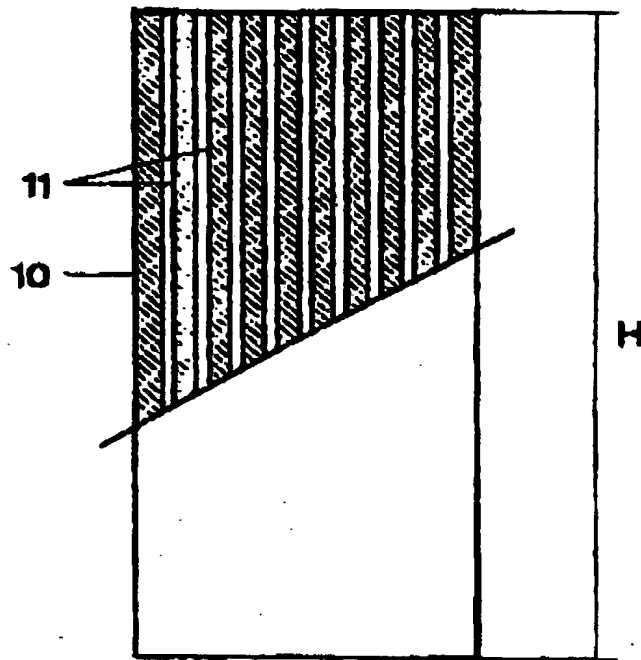
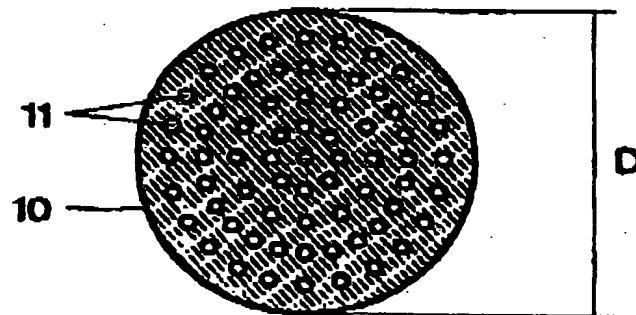
08/18/00 10:05

REEDFAX → 607 974 3848

NO. 058 P013/015

10 04:52

-11-

3213413
P 3213 413, 4-4.1**Fig. 2****Fig. 3**

08.08.01

Fig. 4

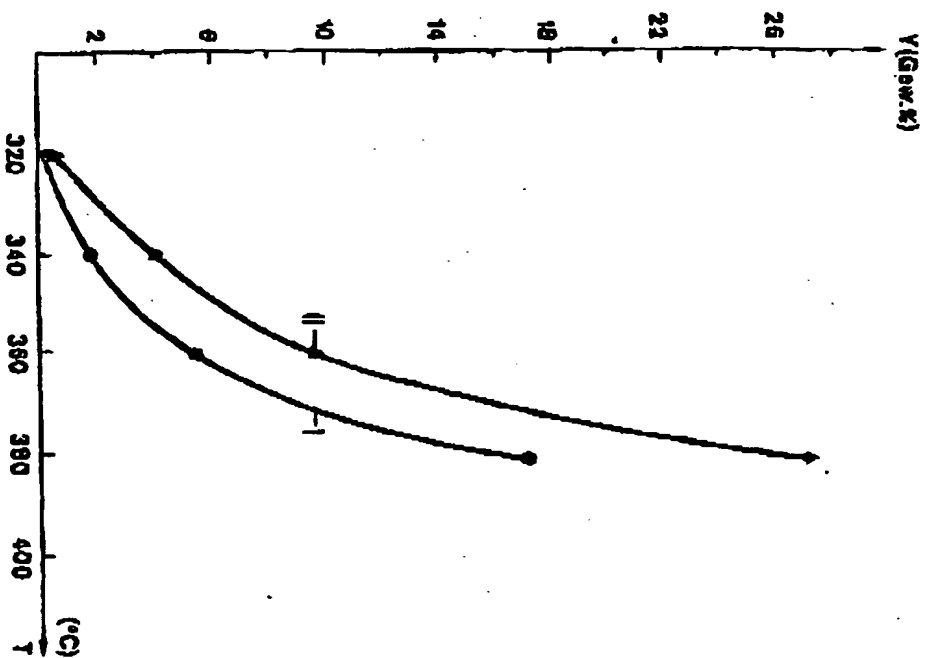
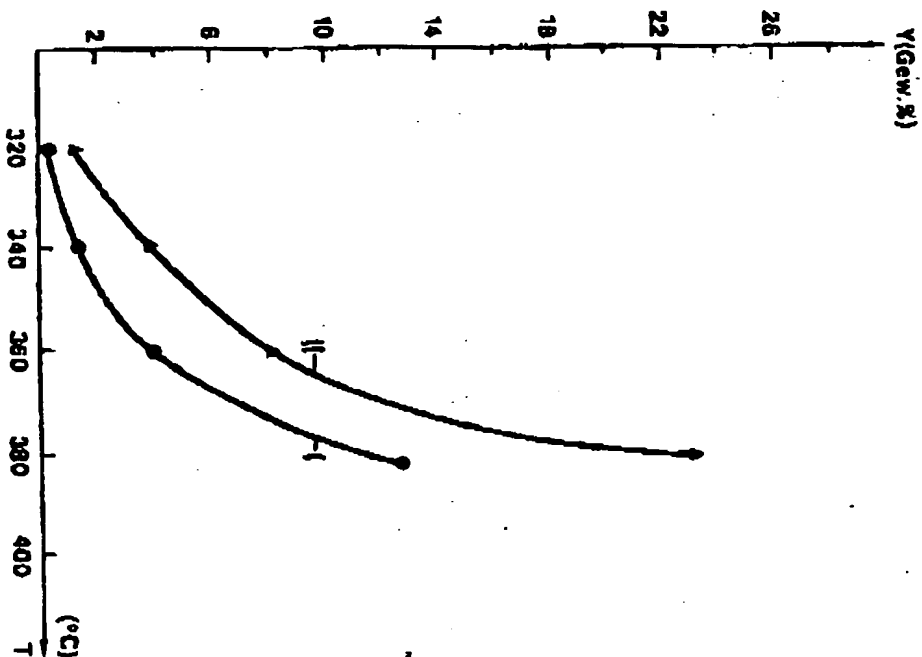


Fig. 5



10 04 07
- 13 -

Nummer:
Int. Cl.³:
Anmeldetag:
Offenlegungstag:

3213413
B01J 35/04
10. April 1992
13. Oktober 1993

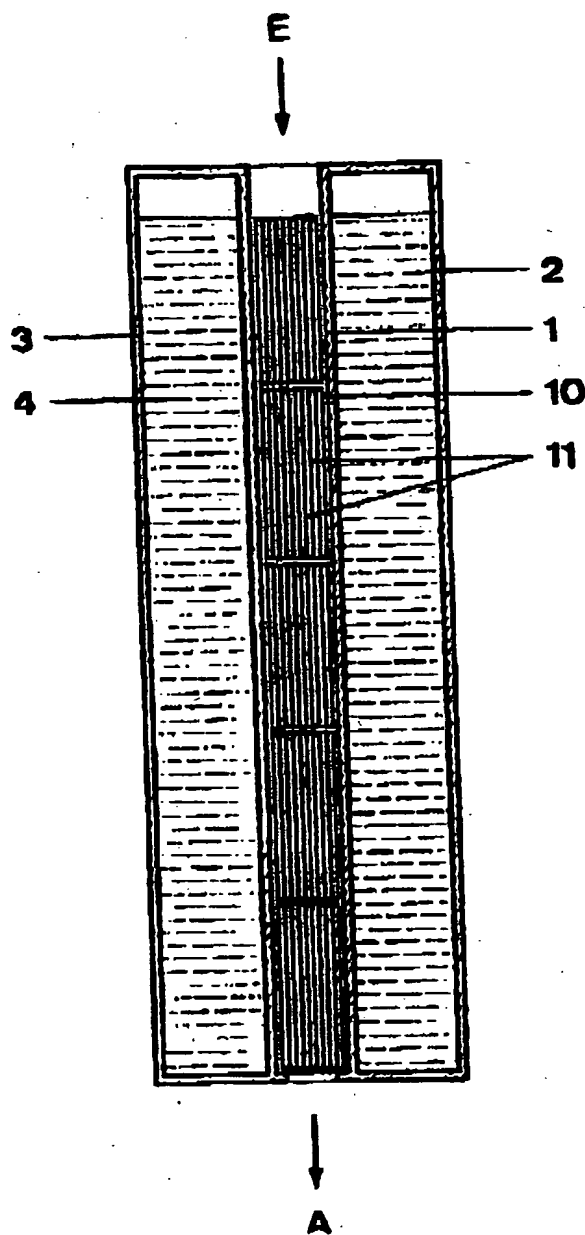


Fig. 1

DE 3 212 413 A1: Catalyst support

- Background: The use of monoliths/honeycombs for application in the processes for ethylenoxid, phthalic anhydride (PA) and maleic anhydride is described. All 3 reactions are partial oxidations, highly exothermic and very sensitive to temperature (high temperature cause run away/hot spots due to total oxidation to CO₂). The type of reactor used are multi tubular reactors. The key advantages mentioned in the text body are (a) the low pressure drop, which is desired by the operators due to the large excess gas flows, and (b) that with the help of stacking of different cell densities the activity profile can be adjusted to better control the reaction and avoid hot spot formation. The patent is hold by "Schweizerische Aluminium AG" which sometimes turned into Alusuisse AG and is now part of another group and I do not know the current name (to many changes...). They are a key competitor to Wacker in the PA process (Eberle told me that during one of the meetings). I will get back to Eberle and ask him about his position to this patent and how it effects the postreactor.
- Claims:
 - Catalyst support for fixed bed reactors, especially multitubular reactors, in shape of monoliths with holes and a Length/Diameter ratio significantly larger 1.
 - A support as described above which has a shape that allows for no gap inbetween two pieces stacked on each other.
 - A support as described above which has a shape that is approximately of the shape of the tubes.
 - A support as described above which has a shape that has a length to diameter ratio of ca. 10:1.
 - A support as described above used for selective oxidations, especially ethylenoxid, phthalic anhydride (PA) and maleic anhydride